Ueber die Einwirkung von alkoholischem Alkali auf m-Nitrobenzalchlorid und auf p-Nitrodiphenylmethan.

▣ ▣ ▣

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

Willy Hölle aus Grenzach.

ACAD. LUG. BAT. BIBL.

Rottenburg a. N.

Buchdruckerei von Pfeffer & Hofmeister

1912.

Von der Fakultät angenommen am 28. Februar 1912.

Herrn und Frau Med.-Rat Dr. Scheef

in Dankbarkeit

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Tübingen ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Privatdozent Dr. A. Kliegl,

auf dessen Anregung und unter dessen Leitung ich diese Arbeit ausführte, für die vielfache liebenswürdige Unterstützung mit Rat und Tat auch an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Gleichzeitig erlaube ich mir,

Herrn Professor Dr. W. Wislicenus

für das mir jederzeit entgegengebrachte Wohlwollen herzlichst zu danken.

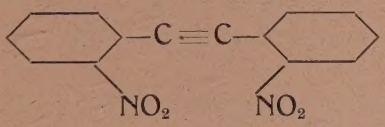
Ueber die Einwirkung von alkohol. Alkali auf m-Nitrobenzalchlorid.

Theoretischer Teil.

Wie *Strakosch* bezw. *Bischoff*[1]) zuerst beobachtet haben, entsteht bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf p- und o-Nitrobenzylchlorid neben den betreffenden Benzyläthyläthern pp'- und oo'-Dinitrostilben.

$$O_2N—C_6H_4—CH=CH—C_6H_4—NO_2$$

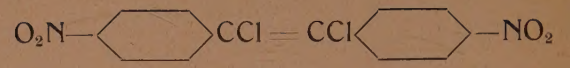
Behandelt man dagegen o-Nitrobenzalchlorid mit alkoholischem Kali, so tritt ausser der Chlorwasserstoffabspaltung auch noch eine solche von Chlor ein und es resultiert, wie *Kliegl* und *Haas*[2]) zeigten, oo'-Dinitrotolan.

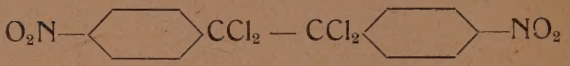


Das Verhalten von p-Nitrobenzalchlorid zu alkoholischem Kali ist von *Thiele* und *Barrow*[3]) studiert. Hier bildet sich ein Gemenge von Reaktionsprodukten, aus denen pp'-Dinitro dichlorstilben I und pp'-Dinitrotolantetrachlorid II isoliert wurden.

---

[1]) Julius Strakosch Ber. 6, 328 [1873];
C. A. Bischoff Ber. 21, 2072 [1888];
[2]) A. Kliegl und Karl Haas Ber. 44, 1209 [1911];
[3]) Fred. Barrow, Inaugural-Dissertation, Strassburg i. Els. S. 11.

I. 

II. 

So verschieden auch die angeführten Reaktionen verlaufen, das eine ist ihnen allen gemeinsam, nämlich dass die entstehenden Körper sich alle in erster Linie vom Dibenzyl ableiten.

Das besondere Verhalten dieser Nitrobenzyl- und Nitrobenzalchloride ist auf die Wirkung zurückzuführen, den der negative Substituent am Benzolkern auf die Wasserstoff- und Chloratome der Seitenkette ausübt. Da nun aber bekanntlich der Einfluss der Nitrogruppe sehr wesentlich von ihrer Stellung abhängt und in ortho- und para-Stellung sich erheblich stärker geltend macht, als in der Metastellung, so dürfte beim m-Nitrobenzyl- und m-Nitrobenzalchlorid eine ähnliche Wirkung wohl kaum erwartet werden. Metanitrobenzalchlorid ergibt denn auch, wie Herr *Haas* [1]) feststellte, mit äthylalkoholischem Kali behandelt, der Hauptsache nach ganz normalerweise m-Nitrobenzaldehyddiäthylacetal. Als Nebenprodukte der Reaktion hat er indes zwei weitere Körper, einen flüssigen und einen krystallisierten beobachtet, von denen er auf Grund von Vorversuchen erkannt haben wollte, dass in ihnen keine Tolanderivate [2]) vorliegen. Es war der Zweck dieser meiner Arbeit, die Konstitution der beiden Verbindungen aufzuklären.

Ihre Analyse ergab zu meiner Ueberraschung, dass sie dieselbe Zusammensetzung wie das Acetal des Nitrobenzaldehyds besitzen. Von diesem unterscheiden sie sich jedoch nicht nur durch ihre physikalischen Eigenschaften, sondern auch durch ihr chemisches Verhalten sehr wesentlich. So wird das Acetal durch Kochen mit verdünnten Säuren bekanntlich leicht in m-Nitrobenzaldehyd übergeführt. Meine beiden Körper dagegen erleiden dabei keine Veränderung, ein Umstand, der bei ihrer Trennung vom

[1]) Tübingen, Inauguraldissertation [1911] v. K. Haas, S. 50.
[2]) sollte wohl heissen Dibenzylderivate.

Acetal gute Dienste leistet. Von besonderer Wichtigkeit für die Erkenntnis der Konstitution der beiden Körper ist ferner ihr Verhalten gegen Eisessigbromwasserstoffsäure geworden. Sie gehen beim Kochen damit, wie schon Herr *Haas* beobachtete, unter Abspaltung je einer Oxäthylgruppe in krystallisierte Bromide über, in denen sich das Halogen leicht wieder gegen andere Gruppen austauschen lässt, während das m-Nitrobenzaldiäthylacetal unter den gleichen Umständen beide Oxäthylgruppen abspaltet und dabei m-Nitrobenzaldehyd ergibt. Daraus muss geschlossen werden, dass in diesen Verbindungen von den beiden zweifelsohne vorhandenen Oxyalkylgruppen die eine fester gebunden ist, als die andere. Die beiden Oxyäthylgruppen müssen demnach sich an verschiedenen Kohlenstoffatomen befinden d. h. es muss bei der Einwirkung von Natriumalkoholat auf m-Nitrobenzalchlorid ein aromatisches Wasserstoffatom in irgend einer Weise durch Oxyalkyl ersetzt worden sein. Es erhebt sich nun die Frage, wie man sich das Zustandekommen dieser unerwarteten Substitution vorstellen soll.

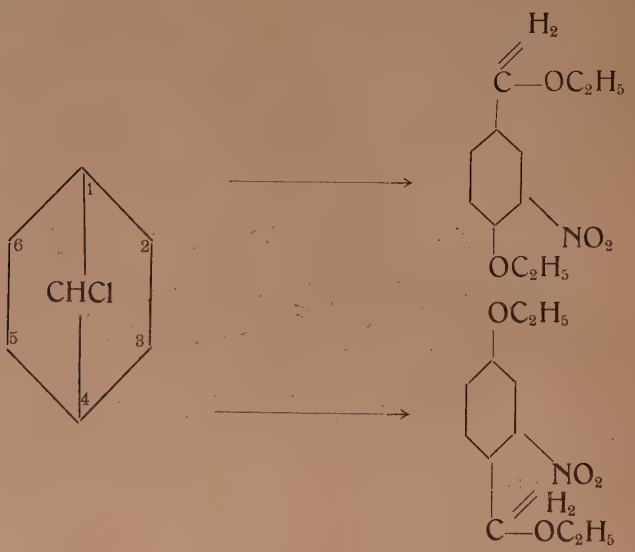
Folgende zwei Möglichkeiten schienen mir diskutierbar zu sein:

I. Man konnte sich vielleicht mit einiger Phantasie vorstellen: unter dem Einfluss des alkoholischen Kalis spaltet sich zunächst intramolekular aus m-Nitrobenzalchlorid Chlorwasserstoff ab in der Weise, dass ein Chloratom der Seitenkette mit irgend einem Kernwasserstoffatom zusammen aus dem Molekül austritt. Dadurch müsste eine Brücke entstehen, ähnlich wie wir sie in polycyclischen Terpenen und Kampfern annehmen. Da aber derartige Brückenbindungen bei nicht hydrierten Benzolderivaten bis jetzt noch nicht bekannt sind, könnte man vielleicht weiter annehmen, dass unter solchen Umständen die Brücke sehr unbeständig ist und leicht unter Addition von Wasser, Alkohol und ähnlichen Verbindungen aufgespalten wird. Dabei könnten, je nach der Art und Weise, wie diese Alkoholaddition stattfindet, zwei Isomere entstehen.

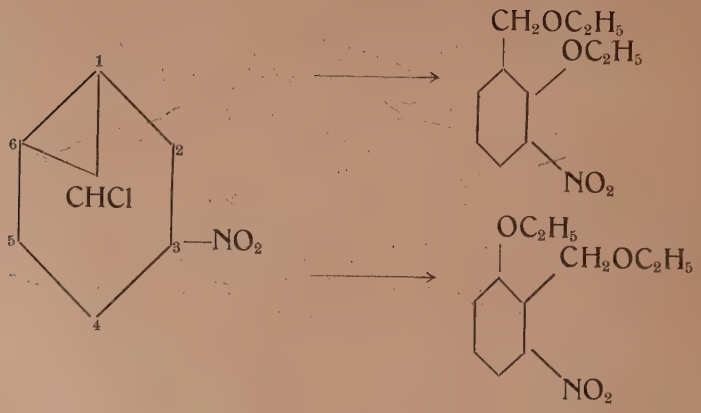
Und zwar sind folgende Fälle denkbar:

Bei Brückenbindung

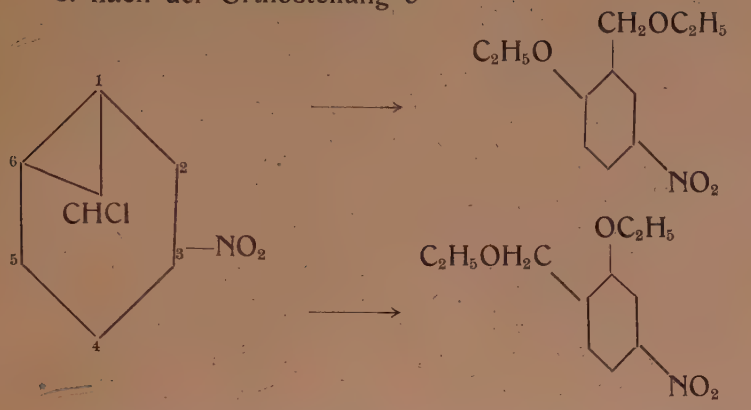
1. nach der Parastellung 4 müssten sich bilden die Isomeren



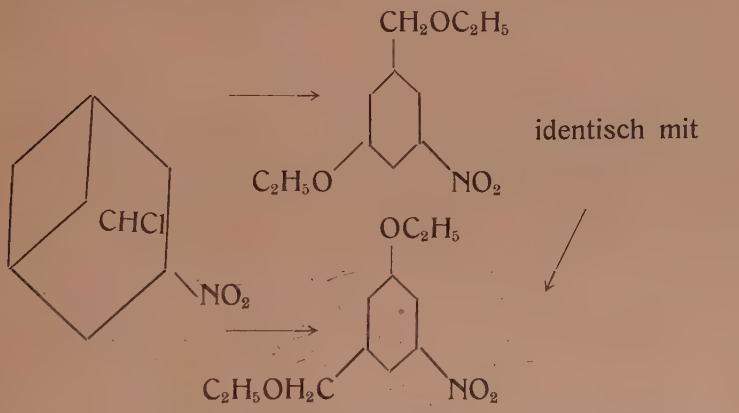
2. nach der Orthostellung 2



3. nach der Orthostellung 6

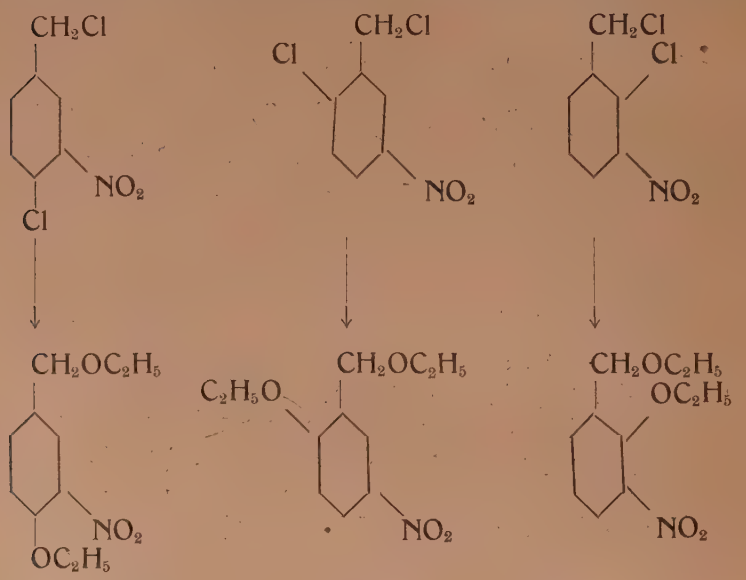


Der Fall einer Brückenbildung nach meta -(5) Stellung braucht nicht in Betracht gezogen werden, weil eine solche Verbindung bei der Aufspaltung mit Alkohol zwei verschiedene Isomere nicht zu liefern vermag.



Ob eine der bis jetzt behandelten Möglichkeiten zutrifft, musste sich leicht durch die Konstitutionsbestimmung der beiden erhaltenen Körper ermitteln lassen. Denn wie aus den vorstehenden Formelbildern zu ersehen ist, befinden sich aliphatisches Kohlenstoffatom und Nitrogruppe immer nur bei einem der beiden jeweils zu erwartenden Isomeren in derselben Stellung (meta) zueinander wie im Ausgangsmaterial.

II. Man könnte sich aber auch das Zustandekommen der Substitution eines aromatischen Wasserstoffatoms durch die Annahme erklären, dass das m-Nitrobenzalchlorid oder ein daraus unter der Einwirkung des alkoholischen Alkalis entstehender Körper sich umlagert, indem ein Substituent der Seitenkette mit einem aromatischen Wasserstoffatom den Platz tauscht. Die Isomerie könnte in diesem Falle dadurch zu Stande kommen, dass sowohl ortho- als para-Wasserstoffatome sich an dieser Umlagerung beteiligen. Es wäre die Bildung folgender drei Isomerer zu erwarten:

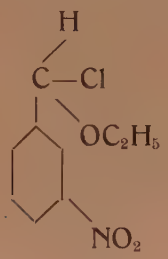


(Eine Umlagerung nach der Metastellung aber kommt schon deswegen nicht in Betracht, weil sie die Möglichkeit zur Bildung zweier Isomerer ausschliesst.)

In den auf solche Weise entstandenen Chlornitrobenzyläthern müsste unter dem Einfluss der ortho- bzw. paraständigen Nitrogruppe, wie z. B. im p-Chlor-m-Nitrobenzaldehyd,[1]) auch das aromatisch gebundene Halogen eine

[1]) Erdmann D. R. P. No. 60077, 6. Sept. 1890; Einhorn und Grabfield Ann. [1888] 243, 370.

aliphatische Beweglichkeit besitzen und gegen Oxyalkyl leicht austauschbar sein. Zu demselben Endresultat würde man auch gelangen, wenn der die Umlagerung erleidende Körper nicht das m-Nitrobenzalchlorid wäre, sondern ein unter der Einwirkung des Alkalis primär daraus entstandenes m-Nitrobenzyloxäthylchlorid.

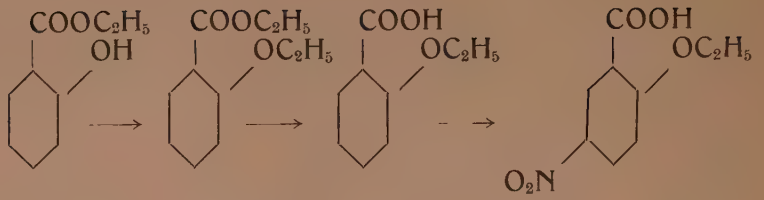


Dagegen kommt das Acetal als der sich umlagernde Körper nicht in Frage. Denn es erleidet, längere Zeit mit alkoholischem Kali stehen gelassen, abgesehen von einer geringeren Verharzung, keine Veränderung.

In allen durch eine solche Umlagerung gebildeten Isomeren aber würde sich die Nitrogruppe noch in derselben Stellung zum aliphatischen Kohlenstoffatom befinden wie im Ausgangsmaterial. Durch die Konstitutionserforschung der beiden Körper wird sich demnach eine Entscheidung darüber erbringen lassen, ob ihre Bildung nach dem Schema I oder II erfolgt ist.

Ich habe die schon früher erwähnten Bromide zunächst durch Behandlung mit Natriumacetat in Eisessiglösung in Essigsäureester verwandelt, diese mit alkoholischem Alkali verseift, und dann die dabei erhaltenen Alkohole mit Kaliumpermanganat zu Säuren vom Schmelzpunkt 163° und 196° oxydiert. Von diesem konnte erstere ohne weiteres als 3 Nitro- 6 oxäthylbenzolcarbonsäure identificiert werden. Zum Vergleich habe ich ein Präparat benutzt, welches aus Salicylsäure nach dem aus den folgenden Formeln ersichtlichen Wege dargestellt war.[1])

[1]) Perkin. Ann. 175,312 [1868]; K. Kraut. Ann. 154,4 [1869].



Diese Säure war entstanden aus jenem Körper, welcher bei der Einwirkung von Alkoholat auf m-Nitrobenzalchlorid sofort *krystallinisch* erhalten wurde und demnach als *3 Nitro- 6 oxäthylbenzyläthyläther* anzusprechen ist.

Die bei 196° schmelzende Säure dagegen war noch nicht bekannt. Sie wurde durch Erhitzen mit Salzsäure auf 180° entalkyliert und ging dabei in 3-Nitro- 4 oxylbenzolcarbonsäure über, wie wiederum durch direkten Vergleich mit einem durch Nitrieren von p-Oxybenzöesäure[1]) erhaltenen Präparat festgestellt wurde. In dem aus Natriumalkoholat und m-Nitrobenzalchlorid erhaltenen *flüssigen* Körper liegt demnach *3-Nitro- 4 oxäthylbenzyläthyläther* vor.

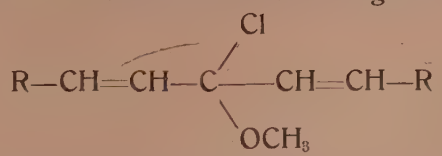
Es sind also zwei von den drei Isomeren isoliert, die nach dem Bildungsschema II zu erwarten waren. Das dritte mögliche Isomere, die 1, 2, 3-Verbindung konnte indes nicht aufgefunden werden.

Bei oberflächlicher Betrachtung des erzielten Resultates könnte man vielleicht auf die Vermutung kommen, die beschriebenen Verbindungen verdankten ihre Entstehung Verunreinigungen des angewandten m-Nitrobenzaldehyds. Der Benzaldehyd, der in letzter Linie das Ausgangsmaterial hierfür bildete, wird bekanntlich dargestellt durch Chlorieren von Toluol zu Benzalchlorid und Zersetzung dieses Körpers mit Wasser. Bei dieser Chlorierung lässt sich aber niemals ganz vermeiden, dass zum geringen Teil Halogen auch in den Kern eintritt. Infolgedessen sind dem technischen Produkt stets kleine Mengen von Chlorbenzaldehyd beigemengt. Es läge ja nun im Bereich der Möglichkeiten, dass beim Nitrieren des Benzaldehyds und bei der Ueber-

[1]) Barth. Z 1866, 647; P. Gries. Ber. 20, 408 [1887].

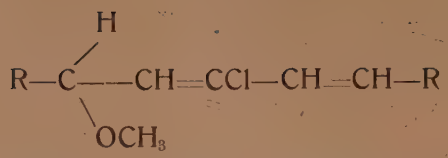
führung des Nitrierungsprodukts in m-Nitrobenzalchlorid die Verunreinigungen sich anreicherten. Dem ist zunächst entgegenzuhalten, dass auf solche Weise das m-Nitrobenzalchlorid nur eine Beimengung von p- und o-Chlornitrobenzalchlorid erhalten könnte, nicht aber von p- und o-Chlornitrobenzylchlorid, welche allein unter Einwirkung von Natriumäthylat meine Benzyläther ergeben könnten. Immerhin habe ich bei jeder Darstellung die Reinheit des angewandten m-Nitrobenzalchlorids sorgfältig kontrolliert. Bei einem Körper von solch ausgezeichneter Krystallisationskraft und scharfem Schmelzpunkt, wie er in dieser Verbindung vorliegt, hätte sich eine Verunreinigung durch Fremdkörper im Betrage von weit mehr als 10 % unbedingt bemerkbar machen müssen. Zu allem Ueberflusse wurde aber bei einem besonders angestellten Versuche auch noch der als Ausgangsmaterial dienende m-Nitrobenzaldehyd über die Bisulfitverbindung sorgfältig gereinigt. Irgend ein Einfluss auf die Qualität des m-Nitrobenzalchlorids und den Verlauf der Reaktion konnte indes nicht festgestellt werden.

Wenn demnach auch ein Irrtum in dieser Beziehung ausgeschlossen erscheint, so war es mir doch angenehm, von einer Arbeit Kenntnis zu erhalten, die sich mit bis zu einem gewissen Grade analogen Dingen beschäftigt. Unter der Einwirkung von Methylalkohol auf das Ketochlorid des Dibenzalacetons und ähnlicher ungesättigter Ketone wird ein Chloratom gegen den Oxymethylrest ausgetauscht. Man hat die dabei entstehenden Verbindungen bisher als die Methyläther von Carbinolchloriden aufgefasst.

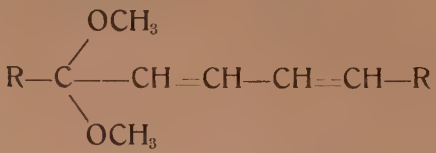


F. Strauss[1]) teilte nun auf der Naturforscherversammlung in Karlsruhe (1911) mit, es sei ihm gelungen, nachzuweisen, dass diesen vermeintlichen Karbinolätherchloriden die Konstitution

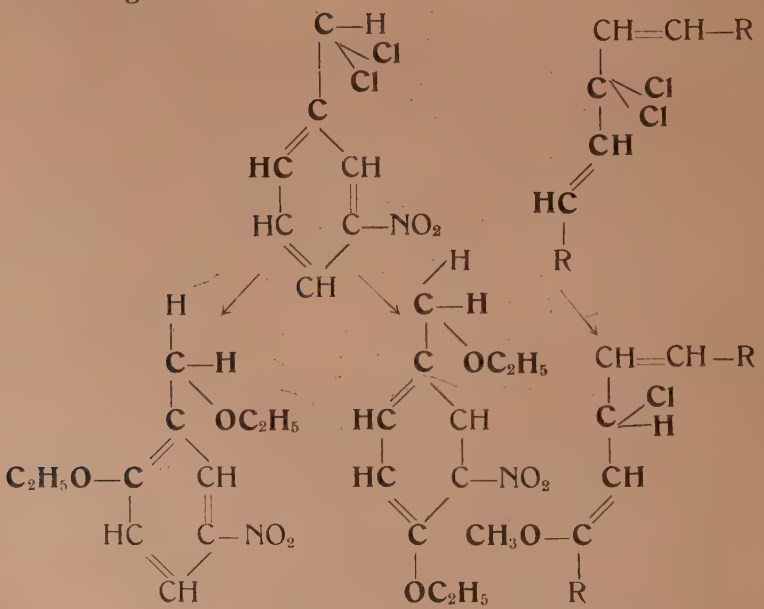
[1]) Chemikerzeitung No. 1183, Oktober 1911, Seite 1091.



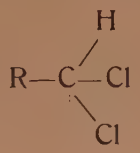
zukommt. Auch hier findet sich demnach die Methoxylgruppe an ein anderes Kohlenstoffatom gebunden als das Chloratom, gegen welches sie ausgetauscht ist. In diesen Chlormethyläthern kann durch energischere Mittel auch das noch vorhandene Chloratom durch Oxymethyl ersetzt werden, wobei sich die Wanderung der Methoxylgruppe wiederholt. Den dabei entstehenden Körpern schreibt Strauss die Konstitution von Acetalen zu.



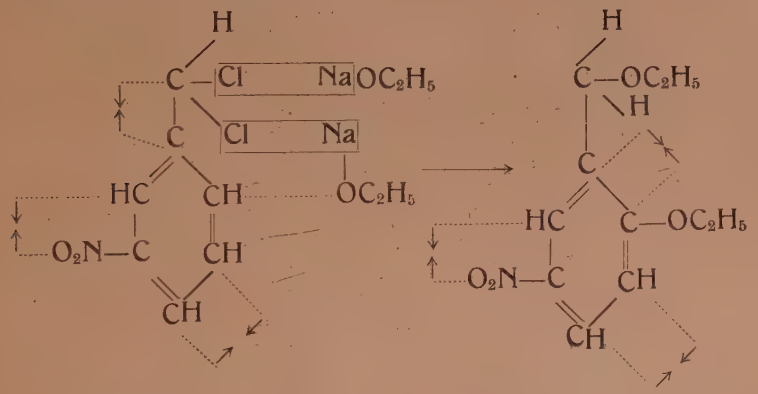
Die Analogie mit der von mir bearbeiteten Reaktion wird besonders klar, wenn man folgende Formelbilder miteinander vergleicht.



Ferner hat auf der Naturforscherversammlung in Karlsruhe (1911) *H. Finkelstein*[1]) theoretische Ansichten entwickelt, deren Anwendung auf meinen Fall naheliegt. Er glaubt, den Einfluss der negativen Gruppen CH_2Cl, $CHCl_2$ und CCl_3 auf andere Teile des Moleküls zurückführen zu können auf das Vorhandensein von Partialvalenzen, und formuliert z. B. eine Verbindung $RCHCl_2$ folgendermassen:



Seine Anschauung würde wohl die Bildung meiner 6-Oxäthylverbindung einigermassen anschaulich machen:

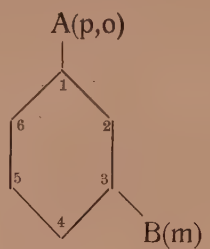


Sie ist aber nicht im Stande, die Entstehung des 4-Oxäthylkörpers zu erklären.

Als Herr *Dr. Kliegl* über meine Reaktion in einer Sitzung der Tübinger chemischen Gesellschaft Mitteilung machte, wurde in der Diskussion der Ansicht Ausdruck gegeben, den Einfluss von schon vorhandenen Radikalen im Benzolkern auf die Stellung eines neuen Substituenten müsse man sich folgendermassen vorstellen: Die neuein-

[1]) Chemikerzeitung [1911] Seite 1091.

tretende Gruppe habe stets die Neigung, die ortho- und para-Stellung zu besetzen, und nur, wenn sie daran durch den hemmenden Einfluss gewisser Radikale verhindert wird, die wir als meta orientierend zu bezeichnen gewohnt sind, fände die Substitution in der Metastellung statt. Andrerseits sollte beim Vorhandensein eines solchen, eine „sterische Hinderung" ausübenden Substituenten eine Orientierung nach der ortho- und nach der para-Stellung möglich sein. Es sei deshalb besonders bemerkenswert, dass bei der Reaktion zwischen m-Nitrobenzalchlorid und Natriumalkoholat trotz des Vorhandenseins der nach meta orientierenden Nitrogruppe die Substitution in der ortho- und in der para-Stellung stattfinde. Diese Anschauung über den Substitutionsvorgang kommt den von *Obermiller*[1]) darüber entwickelten Ansichten recht nahe. *Hollemann,*[2]) der dessen Auffassung lebhaft bekämpft, hat erst kürzlich in einer Erwiderung an *Obermiller* darauf hingewiesen, dass in Verbindungen vom Typus



(das ist gerade mein Fall) niemals Substitution an der Stelle 5 beobachtet worden ist. Das Ergebnis meiner Konstitutionsbestimmung steht also, was die festgestellte Orientierung des neuen Substituenten anlangt, mit allen bisherigen Erfahrungen in Uebereinstimmung.

Es erübrigt noch, auf meine von wenig Erfolg begleiteten Versuche hinzuweisen, die bezweckten, die Ausbeute an den beiden Körpern zu verbessern. Weder der

[1]) Obermiller, Die orientierenden Einflüsse und der Benzolkern S. 24. Leipzig 1909 (J. A. Barth.)
[2]) H. F. Hollemann. Ber. 44, 3556 [1911].

Ersatz des Natriumäthylats durch die Kaliumverbindung noch der des Aethylalkohols durch Methylalkohol hatte einen wesentlichen Erfolg. In letzterem Fall entstehen natürlich die entsprechenden Methyläther.

Ebenso sind auch meine Bemühungen festzustellen, ob das m-Nitrobenzalchlorid oder ein aus ihm hervorgegangener m-Nitrobenzylchloräthyläther der die Umlagerung erleidende Körper ist, an der Unmöglichkeit, letzteren Körper zu gewinnen, gescheitert. Nach *Hübner*[1]) soll sich zwar beim Kochen von Benzalchlorid mit alkoholischem Ammoniak Benzylchloräthyläther gewinnen lassen. Es ist mir aber weder gelungen, nach seinen Angaben arbeitend, den betreffenden Körper zu erhalten, noch hat die Anwendung seiner Methode auf m-Nitrobenzalchlorid das gewünschte Resultat gezeitigt. Auch die Einwirkung von Säurechloriden (Phosphorpentachlorid, Acetylchlorid und Thionylchlorid) auf das Acetal des m-Nitrobenzaldehyds, die nach *B. Mylo*[2]) in anderen Fällen zu solchen Halogenalkyläthern führt, hat mir den gewünschten Körper nicht geliefert.

---

[1]) Hübner. Ber. 6, 805 [1873].

[2]) B. Mylo. Ber. 44, 3211 [1911]; Krey J. 1876, 475; Bachmann Ann. 218, 39 [1883]; Blaise und Picard C. r. 152, 960 [1911].

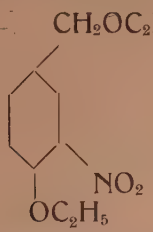
Experimenteller Teil.

Einwirkung von alkoholischem Natron auf m-Nitrobenzalchlorid.

206 g klein krystallisiertes und fein gepulvertes m-Nitrobenzalchlorid werden in einem geräumigen Rundkolben mit 200 ccm 96 % Alkohol übergossen. Andererseits wird eine Lösung von 50 g Natrium in 750 ccm 96 % Alkohol bereitet und davon zunächst ungefähr der dritte Teil zum m-Nitrobenzalchlorid zugegeben, das zweite Drittel nach dem Verlauf etlicher Stunden und der Rest am andern Tage. Ein Steigen der Temperatur über 30° vermeidet man durch eventuelles Eintauchen des Kolbens in Eiswasser. Das m-Nitrobenzalchlorid geht allmählich in Lösung und an seiner Stelle scheidet sich Kochsalz ab. Nach dreitägigem Stehen ist, namentlich wenn man den Kolbeninhalt öfters durchgeschüttelt hat, ungelöstes m-Nitrobenzalchlorid unter dem gröber krystallisierten Kochsalz nicht mehr zu bemerken. Zur Zerstörung des gebildeten Acetals wird dann überschüssige verd. Schwefelsäure zugegeben und drei Stunden Wasserdampf eingeleitet, wobei Alkohol und geringe Mengen m-Nitrobenzaldehyd abdestillieren. Das sich dabei abscheidende dunkle Oel wird in Aether aufgenommen. Die von unlöslichem Harz abfiltrierte ätherische Lösung behandelt man sodann, um den m-Nitrobenzaldehyd zu entfernen, mit Bisulfitlösung (300 g 40 % Lösung + 600 ccm. Wasser). Dabei scheidet sich die Bisulfitverbindung des Aldehyds aus. Sie wird abgesaugt, gut mit Aether ausgewaschen und kann zur Regenerierung von m-Nitrobenzaldehyd verwendet werden. Dann

wird die ätherische Lösung, die man mit dem Waschäther vereinigt, mit Natriumsulfat getrocknet und der Rückstand, der sich beim Abdestillieren ergibt, der Fraktionierung in gutem Vakuum (17—20 mm) unterworfen. Die zwischen 170—210° übergehende Substanz wird in mehreren Fraktionen aufgefangen. Gegen Ende der Operation tritt in der Regel eine sehr stürmische Zersetzung ein. Aus der letzten Fraktion krystallisiert allmählich der 3-Nitro-6-oxäthylbenzyläther aus. Ausbeute im Mittel 9,5 g = 4,6 % der Theorie. Unter Umständen erhält man auch aus der ersten Fraktion eine Krystallisation, die aber aus unverändertem m-Nitrobenzalchlorid besteht. In diesem Falle ist eine weitere ein- bis zweimalige Fraktionierung des vom m-Nitrobenzalchlorid abgesaugten Oeles notwendig, um unverändertes Ausgangsmaterial möglichst abzutrennen. Indes lässt sich das Oel auch bei mehrmaliger Destillation nicht analysenrein gewinnen, wenngleich es zum überwiegenden Teil aus 3-Nitro-4-oxäthylbenzyläthyläther besteht. Dagegen kann man durch Behandlung des daraus dargestellten und durch Krystallisation gereinigten Bromides (circa 15 g = 5 % der Theorie) mit alkoholischer Natronlösung die Substanz in reinem Zustand gewinnen.

3-Nitro-4-oxäthylbenzyläthyläther.



5,2 g des im folgenden beschriebenen 3-Nitro-4-oxäthylbenzylbromides werden in 40 ccm heissem Alkohol gelöst und mit einer Auflösung von 0,5 g Natrium in 10 ccm Alkohol fünf Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Das hierauf durch Wasser ausgefällte Oel nimmt man in Aether auf. Der Rückstand der getrockneten ätherischen Lösung

wird im Vakuum destilliert und geht unter einem Druck von 24 mm bei 203—205° über. Die Verbindung stellt ein gelbes Oel dar, das durch starkes Abkühlen nicht zum krystallisieren gebracht werden konnte.

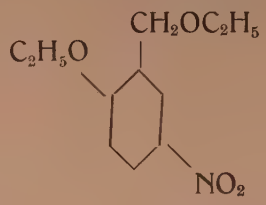
Beim Erwärmen mit Eisessigbromwasserstoffsäure geht der Körper wieder in das Bromid vom Schmelzpunkt 96° über. (Mischprobe.)

Analyse:

0,1961 g Substanz gaben 0,4203 g CO_2 und 0,1146 g H_2O
0,2056 g Substanz gaben 12 ccm Stickstoff bei 724 mm 17°

Gefunden:	58,45 % C	6,52 % H	6,52 % N
Berechnet für $C_{11}H_{15}O_4N$:	58,64 % C	6,70 % H	6,22 % N

3-Nitro-6-oxäthylbenzyläthyläther.



Die Verbindung wird aus mittelsiedendem Ligroin in kaum gelblich gefärbten dicken Prismen erhalten, die bei 93° schmelzen. Auch aus wenig Alkohol oder Eisessig kann sie umkrystallisiert werden. In Chloroform löst sie sich sehr leicht. Auch Benzol und Aceton nehmen schon in der Kälte die Substanz reichlich auf, Aether etwas weniger.

Analyse:

0,1463 g Substanz gaben 0,3141 g CO_2 und 0,0864 g H_2O
0,1594 g Substanz gaben 9,1 ccm Stickstoff bei 737 mm 20°

Gefunden:	58,55 % C	6,61 % H	6,45 % N
Berechnet für $C_{11}H_{15}O_4N$:	58,64 % C	6,70 % H	6,22 % N

3-Nitro-4-oxäthylbenzylbromid.

Das bei der Einwirkung von alkoholischem Natron auf m-Nitrobenzalchlorid erhaltene, nicht krystallisierbare Oel (1 Gewichtsteil) wird in vier Teilen Eisessig und der

gleichen Gewichtsmenge 48 % Bromwasserstoffsäure (sp. G. 1,49) am Rückflusskühler eine Stunde gekocht.[1]) Die Lösung giesst man dann noch heiss in mindestens das vierfache Volumen kalten Wassers, wobei sich ein fast sogleich krystallinisch erstarrendes Oel abscheidet. Die Krystalle werden abgesaugt, auf Thon getrocknet und aus hochsiedendem Ligroin umkrystallisert. Man erhält so gelbliche, lange, sperrige Nadeln, die bei 96° schmelzen. Sie sind schon in der Kälte sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aceton, mässig in Aether. Auch in Eisessig und Alkohol lösen sie sich in der Wärme leicht auf und krystallisieren beim Erkalten aus diesen Lösungen wieder aus.

Analyse:

0,1593 g Substanz gaben 0,2441 g CO_2 und 0,0540 g H_2O
0,1870 g Subst. gaben 9,2 ccm Stickstoff bei 742 mm 21°
0,2563 g Substanz gaben 0,1848 g AgBr.
Gefunden: 41,79 % C, 3,79 % H, 5,58 % N, 30,68 % Br.
Berechnet für $C_9H_{10}O_3NBr$.: 41,54 % C, 3,88 % H, 5,39 % N, 30,74 % Br.

Die Brombestimmung habe ich in der Weise ausgeführt, dass ich die abgewogene Menge Bromid mit überschüssigem Natriumacetat und Eisessig zwei Stunden lang in einem Kölbchen mit eingeschliffenem Kühler erhitzte. Das dabei gebildete Acetat (siehe unten), das auf Zugabe von Wasser ausfällt, wurde nach dem Erstarren abfiltriert und gut ausgewaschen. Aus dem mit Salpetersäure versetzten Filtrat lässt sich dann durch Silbernitrat Brom quantitativ ausfällen.

3-Nitro-6-oxäthylbenzylbromid.

Die Darstellung erfolgt, wie vorstehend bei dem 4-oxäthylbromid. Das erhaltene rohe Bromid wog ungefähr

[1]) Störmer. Ber. 41, 321 [1908]. Nach Störmer sollen durch Kochen mit einem solchen Gemenge **Phenoläther** leicht entalkyliert werden. Von einer derartigen Wirkung auf die an den aromatischen Kern gebundene Oxyalkylgruppe war hier bei meinen Verbindungen nichts zu bemerken.

ebensoviel als das angewandte Ausgangsmaterial, vermindert sich aber beim Umkrystallisieren aus hochsiedendem Ligroin um circa 20 %. Die Ausbeute an einmal umkrystallisiertem Produkt beträgt demnach 65 % der Theorie. Dabei erhält man die Verbindung in Form gelblich weisser, tafeliger Prismen, die bei 84—85° schmelzen. Sie weisen dieselben Löslichkeitsverhältnisse auf, wie die 4-Oxäthylverbindung.

Analyse:

0,3403 g Substanz gaben 0,5175 g CO_2 und 0,1183 g H_2O
0,1909 g Substanz gaben 8,8 ccm Stickstoff bei 738 mm 15
0,2655 g Substanz gaben 0,1908 g AgBr.
Gefunden: 41,47 % C, 3,89 % H, 5,29 % N, 30,58 % Br
Berechnet $C_9H_{10}O_3NBr$: 41,54 % C, 3,88 % H, 5,39 % N, 30,74 % Br.

3-Nitro-4-oxäthylbenzylacetat und 6-oxäthylacetat.

Jedes der beiden Bromide (2 Teile) wird in zehn Teilen Eisessig gelöst und mit geschmolzenem Natriumacetat zwei Stunden auf dem Sandbade erhitzt. Infolge des sich allmählich ausscheidenden Natriumbromids tritt meistens ziemlich starkes Stossen ein. Dann giesst man die Lösung in mindestens das vierfache Volumen Wasser, wobei sich die Acetate ölig abscheiden. Sie erstarren aber beim Abkühlen in Eis krystallinisch. Ausbeute quantitativ. Beide Acetate sind in den üblichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin leicht löslich, am wenigsten noch in Alkoholen. Aus warm bereiteten conc. alkoholischen Lösungen scheiden sie sich beim Abkühlen (eventuell in einer Kältemischung) wieder aus.

Die 4-oxäthylverbindung krystallisiert aus Methylalkohol in kurzen, schräg abgeschnittenen, sechsseitigen Säulchen, die bei 54° schmelzen.

Analyse:

0,1529 g Substanz gaben 0,3107 g CO_2 und 0,0759 g H_2O
0,0838 g Subst. gaben 4,4 ccm Stickstoff bei 732 mm 17°
Gefunden: 55,42 % C 5,55 % H 5,94 % N
Berechnet für $C_{11}H_{13}NO_5$: 55,20 % C 5,48 % H 5,86 % N

Die 6-oxäthylverbindung erhält man aus heiss bereiteten, konzentrierten alkoholischen Lösungen oder beim Verdunsten von Methylalkohol + Ligroinlösung in dicken, oft centimetergrossen, mitunter tafelig ausgebildeten Prismen, beim Ausfrieren aus Methylalkohol in glänzenden Schuppen. Sie schmelzen bei 54°.

Analyse:

0,1742 g Substanz gaben 0,3538 g CO_2 und 0,0876 g H_2O
0,2005 g Subst. gaben 10,7 ccm Stickstoff bei 736 mm 20°
Gefunden: 55,39 % C 5,63 % H 6,00 % N
Berechnet für $C_{11}H_{13}NO_5$: 55,20 % C 5,48 % H 5,86 % N

3-Nitro-4-oxäthyl- und 3-Nitro-6-oxäthylbenzylalkohol.

Je 6 g der Acetate werden in der fünffachen Menge Alkohol gelöst und mit einer Auflösung von 1,5 g Natrium in 50 ccm Alkohol 20 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt. Die erkaltete Lösung wird dann in Wasser gegossen; dabei scheiden sich Oele aus, die allmählich fest werden. Beide Alkohole wurden aus Tetrachlorkohlenstoff, worin sie heiss ziemlich leicht löslich sind, umkrystallisiert. Man erhält sie daraus in schwach gelblichen Nadeln.

Der 3-Nitro-4-oxäthylbenzylalkohol schmilzt bei 98-99° und ist leicht löslich in Aether, Alkohol und Chloroform, schwerer in Ligroin. Auch in Wasser löst er sich etwas.

Analyse:

0,1268 g Subst. gaben 8,1 ccm Stickstoff bei 730 mm 17°
0,2067 g Substanz gaben 0,4174 g CO_2 und 0,1026 g H_2O
Gefunden: 55,07 % C 5,56 % H 7,20 % N
Berechnet für $C_9H_{11}O_4N$: 54,79 % C 5,63 % H 7,11 % N

Der *3 - Nitro - 6 - oxäthylbenzylalkohol* unterscheidet sich, was die Löslichkeitsverhältnisse anbelangt, nur durch seine geringere Löslichkeit in kaltem Alkohol von der vorstehenden Verbindung. Er schmilzt bei 102°.

Analyse:

0,1539 g Substanz gaben 0,3108 g CO_2 und 0,0808 g H_2O
0,0730 g Subst. gaben 4,6 ccm Stickstoff bei 728 mm 20°
Gefunden: 55,08 % C 5,87 % H 7,01 % N
Berechnet für $C_9H_{11}O_4N$: 54,79 % C 5,63 % H 7,11 % N

3-Nitro-4-oxäthylbenzolcarbonsäure und 3-Nitro-6-oxäthylcarbonsäure.

Suspensionen der beiden Alkohole in Wasser werden mit Permanganatlösung gekocht, wobei man mit dem Zugeben der Kaliumpermanganatlösung solange fortfährt, bis ihre rote Farbe dauernd bestehen bleibt. Nach dem Zerstören des überschüssigen Permanganats mit ein paar Tropfen Alkohol wird heiss vom Braunstein abfiltriert. Aus dem Filtrat lassen sich die Säuren durch verdünnte Mineralsäure abscheiden. Man krystallisiert sie am besten aus kochendem Wasser um.

Die 3-Nitro-4-oxäthylbenzolcarbonsäure löst sich schon in der Kälte leicht in Aether, Chloroform, Alkohol und Eisessig. In Benzol leicht in der Wärme. In Wasser ist sie relativ schwer löslich und krystallisiert in filzigen Nadeln. Sie schmilzt bei 196°. Analyse:

0,2100 g Substanz gaben 0,3941 g CO_2 und 0,0791 g H_2O
0,1702 g Subst. gaben 10,00 ccm Stickstoff bei 728 mm 17°
Gefunden: 51,18 % C 4,22 % H 6,61 % N
Berechnet für $C_9H_9O_5N$: 51,16 % C 4,30 % H 6,63 % N

Zum Zweck der Entalkylierung wurde die Substanz mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure 10 Stunden im Einschmelzrohr auf 180° erhitzt. Das Reaktionsprodukt löste ich dann in Soda und kochte die alkalische Lösung mit Tierkohle. Aus der filtrierten Lösung wurde die Verbindung mit Mineralsäure wieder ausgefällt. Sie schmolz bei 182° und erwies sich identisch mit der bei der Nitrierung von p-Oxybenzöesäure erhaltenen Substanz.

Die schon bekannte 3-Nitro-6-oxäthylbenzolcarbonsäure wies den Schmelzpunkt 163° auf. Die Identifizierung erfolgte wie schon erwähnt durch Mischprobe mit einem aus Salicylsäure hergestellten Präparat. Die Analyse ergab folgende Werte:

0,1085 g Substanz gaben 0,2028 g CO_2 und 0,0408 g H_2O
0,1042 g Substanz gaben 9,8 ccm Stickstoff bei 19°, 727 mm
Gefunden: 50,98 % C 4,21 % H 6,66 % N
Berechnet für $C_9H_9O_5N$: 51,16 % C 4,30 % H 6,63 % N

Einwirkung von methylalkoholischem Kali auf m-Nitrobenzalchlorid.

Die Reaktion wurde in ganz derselben Weise wie mit Aethylalkohol vorgenommen. Auch in diesem Falle erhielt ich bei der Vakuumdestillation einen krystallisierten Körper und ein Oel. Man darf wohl annehmen, dass auch hier die nicht krystallisierbare Substanz die 4-Oxalkylverbindung, der feste Körper dagegen den 6-Oxymethylbenzylmethyläther darstellt. Dieser wurde aus mittelsiedendem Ligroin umkrystallisiert, wobei man eine ölige Ausscheidung durch Impfen verhütete. Man erhält so flache, langgestreckte Prismen, die bei 71—72° schmelzen. In seinen Löslichkeitsverhältnissen verhält sich der Körper analog der Aethylverbindung.

Analyse:

0,1525 g Substanz gaben 0,3051 g CO_2 und 0,0799 g H_2O

Gefunden: 54,57 % C 5,86 % H

Berechnet für $C_9H_{11}O_4N$: 54,80 % C 5,62 % H

Das ölige Produkt wurde, um eine analysenreine Substanz zu erhalten, in der schon früher angegebenen Weise in das Bromid übergeführt und gab dabei nach dem Umkrystallisieren aus hochsiedendem Ligroin gelbliche Nadeln, die bei 108° schmelzen. Auch diese Verbindung wies dieselben Löslichkeitsverhältnisse auf wie die entsprechende Oxäthylverbindung.

Analyse:

0,2027 g Substanz gaben 0,2909 g CO_2 und 0,0636 g H_2O

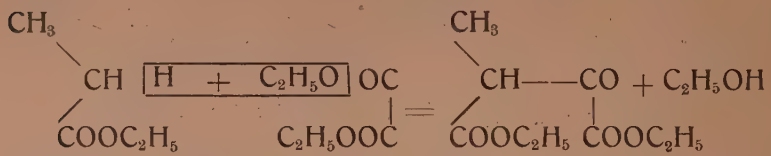
Gefunden: 39,14 % C 3,51 % H

Berechnet für $C_8H_8O_3NBr$: 39,02 % C 3,28 % H

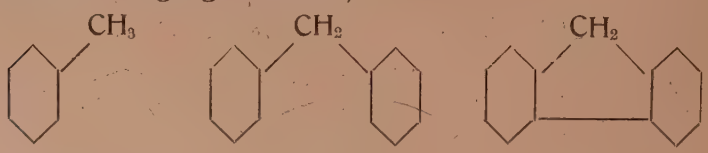
Ueber die Einwirkung von Natriumäthylat auf p-Nitrodiphenylmethan.

Theoretischer Teil.

Bekanntlich sind Methylengruppen, die sich in der Nachbarschaft eines „negativen" Radikales befinden, durch eine erhöhte Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet. Diese kommt besonders dadurch zum Ausdruck, dass solche Methylengruppen leicht mit Aldehyden unter Wasseraustritt, mit Estern unter Abspaltung von Alkohol reagieren z. B.



Da auch der Phenylrest negativen Charakter besitzt, könnte man erwarten, dass sich mit dem Toluol (I) oder dem Diphenylmethan (II) gleichfalls solche Kondensationen ausführen liessen. Das ist indes nicht der Fall. Erst unter den besonders günstig gelagerten Verhältnissen, wie sie im Fluoren (III) vorliegen, ist die Wirkung der Phenylreste so weit gesteigert, dass hier die Methylengruppe den besagten Reaktionen zugänglich wird.[1])



I II III

[1]) W. Wislicenus. Ber. 33, 771 [1900]; W. Wislicenus u. Densch. Ber. 35, 759 [1902]; W. Wislicenus und Waldmüller. Ber. 41, 3334 [1908]; Ber. 42, 785 [1909]; W. Wislicenus und Russ. Ber. 43, 2719 [1910]; J. Thiele. Ber. 33, 851 [1900]; J. Thiele und W. Henle. Ann. 347, 290 [1906].

Im Jahre 1897 hat nun Reissert[1]) versucht, ob sich nicht durch Einführung negativer Substituenten in den Phenylrest dessen Wirkung auf die Methylgruppe erhöhen liesse. Es ist ihm tatsächlich gelungen, Nitrotoluol, ein Nitroxylol, sowie Nitrokresoläther mit Oxalester zu kondensieren. Auch mit Amylnitrit liessen sich, wie später die Höchster Farbwerke[2]) zeigten, Kondensationsprodukte erhalten.

Nach diesem Ergebnisse sollte man erwarten, dass sich in gleicher Weise und mindestens ebenso leicht Nitrodiphenylmethane mit Estern kondensieren würden. Von solchen Erwägungen ausgehend, hatte Herr *M. Liebold* einen Versuch mit p-Nitrodiphenylmethan und Oxalester angestellt unter Anwendung von Natriumäthylat als Kondensationsmittel. Der dabei eintretende prompte Erfolg — der ganze Kolbeninhalt erstarrte in wenigen Minuten zu einem Krystallbrei — liess indes sofort die Vermutung aufkommen, dass die Reaktion in anderem Sinne verlaufen war, als er erwartete. Denn, da fast alle bisher mit ähnlichen Nitrokörpern angestellten Kondensationsversuche ein negatives Resultat ergeben hatten[3]), war ein solch glatter Reaktionsverlauf, wie er hier allem Augenschein nach vorlag, zum mindesten auffallend. Es wurde deshalb noch vor der weiteren Untersuchung ein zweiter Versuch angestellt, der Gewissheit darüber verschaffen sollte, ob nicht vielleicht p-Nitrodiphenylmethan schon mit Natriumäthylatlösung allein reagiert. Dabei traten ganz dieselben äusseren Erscheinungen wie beim ersten mal ein. Da Herr *Liebold* verhindert war, diese Beobachtung weiter zu verfolgen, so habe ich mich der Aufgabe unterzogen, die Natur des entstandenen Reaktionsproduktes, das sich bald als ein Gemenge mehrerer Körper erwies, aufzuklären.

Relativ leicht daraus zu isolieren sind zwei Körper, der eine infolge seiner hervorragenden Schwerlöslichkeit

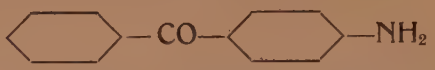
---

[1]) A. Reissert. Ber. 30, 1030 [1897]; Reissert und Scherk. Ber. 31, 388 [1898]; Ber. 31, 397 [1898].

[2]) D. R. P. 107095; C [1900] I 886.

[3]) Privatmitteilung von Herrn Prof. Wislicenus.

in organischen Lösungsmitteln, der andere wegen seiner basischen Eigenschaften, die gestatten, die Substanz aus dem Körpergemenge durch Säuren auszuziehen. Diese bei 124° schmelzende Base, die charakterisiert ist durch ein sehr schwer lösliches, für die Reinigung gute Dienste leistendes Sulfat und eine auffällig starke, orangegelbe Farbreaktion mit holzstoffhaltigem Papier, erwies sich als das schon bekannte p-Amidobenzophenon,

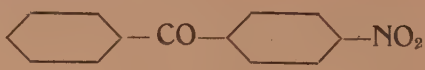


wie ich durch direkten Vergleich mit einem nach den Angaben *Döbners*[1]) hergestellten Präparat feststellen konnte.

Der erstgenannte Körper, der bei 273° schmilzt, unterscheidet sich in seiner Zusammensetzung nur wenig von der des p-Nitrodiphenylmethans. Die Analyse weist auf die Formel $C_{26}H_{20}N_2O_4$ hin.

Schwieriger gestaltete sich die Trennung und Reindarstellung der übrigen Substanzen, die nur auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeitsverhältnisse erfolgen konnte. Es bedarf wohl nicht der Erwähnung, dass sich das nicht in quantitativer Weise erreichen lässt. Es wurden noch isoliert:

1) eine in Aether und heissem Alkohol ziemlich leicht lösliche Substanz vom Schmelzpunkt 138°, die ich als das schon bekannte früher von *Basler*[2]) durch Oxydation von p-Nitrodiphenylmethan mit Chromsäure erhaltene p-Nitrobenzophenon identifiziert habe.

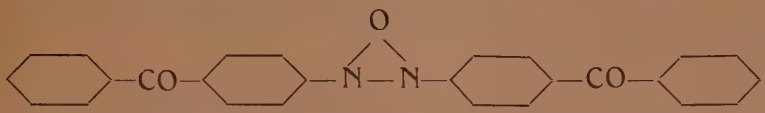


2) ein in heissem Benzol mässig löslicher und daraus beim Erkalten in gelben Blättchen krystallisierender Körper, der bei 200° schmilzt und die Zusammensetzung $C_{26}H_{18}N_2O_3$ aufweist. Er läst sich auch erhalten durch Erwärmen von

---

[1]) Ann. 210, 267 [1881].
[2]) Ber. 16, 2717 [1883].

p-Nitrobenzophenon mit Natriumäthylatlösung und geht andererseits bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in p-Amidobenzophenon über. Nach alledem ist er als p-Azoxybenzophenon aufzufassen.



3) eine aus der Benzollösung durch Ligroin in feinen, zu Rosetten vereinigten Nädelchen, fällbare Verbindung, die bei 256° schmilzt. Sie besitzt dieselbe Zusammensetzung wie der obengenannte, schwer lösliche, bei 273° schmelzende Körper unbekannter Konstitution.

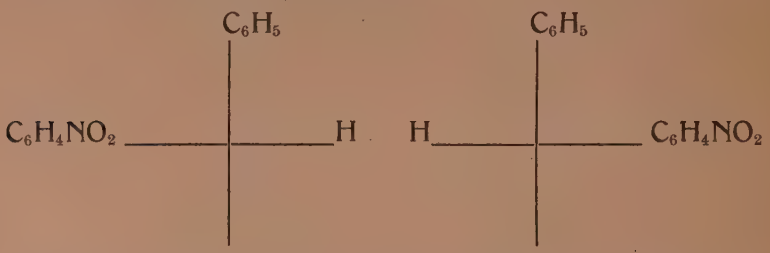
Es liegt umso näher, in diesen beiden Verbindungen Dinitroderivate des symmetrischen Tetraphenyläthans zu vermuten, als auch p-Nitrotoluol[1]) bei der Einwirkung von Alkalien unter anderen Dinitrodibenzyl ergibt. Befremdend mag vielleicht auf den ersten Blick erscheinen, dass dieses Dinitrotetraphenyläthan in zwei, auch chemisch deutlich verschiedenen Formen auftritt. Ich habe deswegen vor allem Wert darauf gelegt, nachzuweisen, dass beide Substitutionsprodukte ein und desselben Tetraphenyläthans sind. Zu diesem Zweck wurden die beiden Verbindungen mit Zinnchlorür und Salzsäure zu Basen reduziert und diese nach der Methode von Knövenagel diazotiert. Die festen Diazoniumsalze liessen sich durch Kochen mit Alkohol und einer Spur Kupferpulver — wenn auch nur in geringem Betrage — in das gesuchte symmetrische Tetraphenyläthan überführen, wie durch Mischproben der beiden Reaktionsprodukte untereinander und mit einem nach Zagumenny[2]) durch Reduktion von Benzhydrol hergestellten Präparat dargetan wurde.

Was die Isomerie der beiden Substanzen anlangt, so kann sie nach ihrer Entstehung unmöglich auf eine verschiedene Stellung der Nitrogruppe zurückgeführt werden.

---

[1]) Fischer und Hepp. Ber. 26, 2231 [1893].
[2]) Ann. 184, 176 [1877].

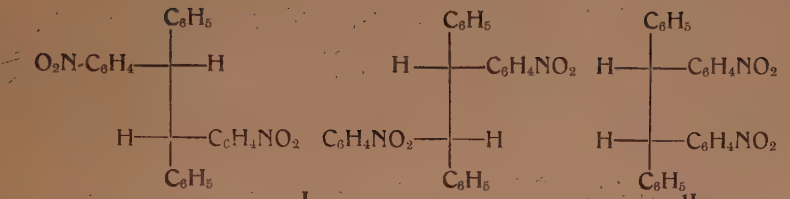
Sie muss vielmehr den Grund haben in der räumlichen Anordnung von Wasserstoff, Phenyl und Nitrophenyl an den beiden Aethankohlenstoffen. p-Nitrodiphenylmethan besitzt *zwei* oxydable Wasserstoffatome. Je nachdem das eine oder andere durch die Oxydation entfernt wird, bilden sich zwei spiegelbildisomere Radikale mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen, von denen das eine auf die Ebene des polarisierten Lichtstrahls eine Rechtsdrehung, das andere eine Linksdrehung ausüben wird.



Durch Vereinigung von je zwei rechtsdrehenden oder zwei linksdrehenden Radikalen müssten spiegelbildisomere Dinitrotetraphenyläthane entstehen, mit gleich grosser, aber entgegengesetzter, optischer Wirkung.

Gleich viel Moleküle der rechts- und der linksdrehenden Form könnten sich dann zu einer optischen inaktiven, aber in optisch aktive Komponenten spaltbaren Verbindung zusammentun. Da nun bei jeder Synthese, die von inaktivem Material ausgeht, die Bedingungen für die Bildung der rechtsdrehenden wie der linksdrehenden Modifikation gleich günstig sind, so wird — damit stimmen auch alle praktischen Erfahrungen überein — zunächst nie eine der optisch aktiven Modifikationen entstehen, sondern stets die racemische Verbindung resultieren. Bei der Bildung von Dinitrotetraphenyläthan aus p-Nitrodiphenylmethan besteht aber noch die weitere Möglichkeit, dass sich ein rechtsdrehender Methylrest mit einem linksdrehenden zu einem durch innere Kompensation inaktiven Molekül vereinigen. Die Verhältnisse liegen also hier ebenso wie bei den Weinsäuren oder bei den Hydrobenzoinen.[1])

[1]) Erlenmeyer jun.; Ber. 30, 1531 [1897].



I II

rechtsdrehend linksdrehend

racemische Form
analog der Traubensäure.

Durch innere Kompensation inaktiv analog der Mesoweinsäure.

Ich glaube, dass sich nur auf solche Weise die Isomerie der beiden Körper befriedigend erklären lässt. Um zu entscheiden, welcher der beiden Körper als der Racemkörper anzusprechen ist, beabsichtigt Herr *Dr. Kliegl* Spaltungsversuche anzustellen.

Soweit die Einwirkung von alkoholischem Alkali auf p-Nitrodiphenylmethan in der Bildung dieser pp'-Dinitrotetraphenyläthane besteht, hat sie, wie schon oben angedeutet, bis zu einem gewissen Grade ihr Analogon in dem Verhalten von p-Nitrotoluol,[1]) p-Nitrotoluolsulfosäure und ähnlichen Verbindungen gegenüber Alkali.

Ueber diesen Gegenstand sind zahlreiche Untersuchungen ausgeführt worden, deren Ergebnis erst kürzlich *F. Barrow*[2]) in seiner Dissertation folgendermassen zusammengefasst hat:

„Schon vor fünfzehn Jahren haben Fischer und Hepp[3]) aus dem durch Erwärmen von p-Nitrotoluol mit alkoholischem Aetznatron entstandenen Reaktionsprodukt kleine Mengen von pp'-Dinitrodibenzyl und pp'-Dinitrostilben isoliert, und kurz darauf ist aus p-Nitrotoluol-o-sulfonsäure von Bender[4]) pp'-Dinitrodibenzyl-oo'-disulfonsäure

[1]) Fischer und Hepp. Ber. 26, 223 [1893]. Privatmitteilung: Auch p-Nitrodiphenylmethanparasulfosäure erleidet, wie M. Liebold beobachtet hat, beim Erwärmen mit Aetzalkalien eine Veränderung, die möglicherweise in einer Oxydation besteht. Diese Beobachtung ist indes bis jetzt noch nicht weiter verfolgt worden.

[2]) Fred. Barrow. Dissertation. Strassburg. S. 8. [1909].

[3]) Ber. 26, 2231; vergleiche auch Klinger. Ber. 16, 941; Bender und Schultz, Ber. 19, 3234.

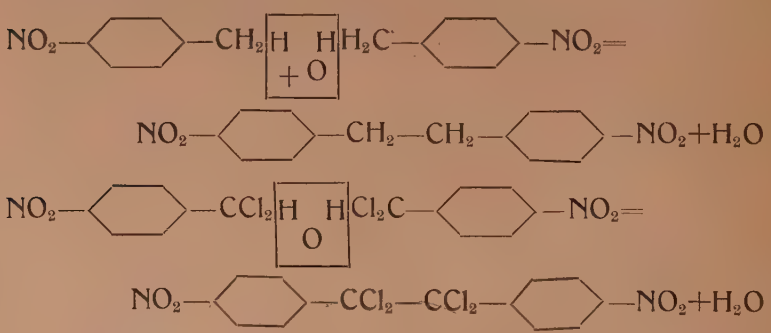
[4]) Ber. 28, 422; Green und Wahl. Ber. 30, 3097; Ris und Simon 30, 2619.

erhalten worden. A. G. Green und seine Mitarbeiter[1]) haben diese Reaktion einer eingehenden Untersuchung unterzogen, und haben gezeigt, dass sie dem p-Nitrotoluol und allen seinen Derivaten gemein ist. . . . . Als ein Ergebnis seiner Studien ist Green zum Schluss gekommen, dass die Bildung von pp'-Dinitrodibenzyl aus p-Nitrotoluol folgenderweise verläuft. Zuerst kondensieren sich zwei Moleküle des Nitrotoluols unter Austritt von Wasser und es bildet sich ein Nitrosokörper, dem die nachstehende Formel zukommt:

$$2O_2N.C_6H_4.CH_3 = O_2N.C_6H_4.CH_2.CH_2.C_6H_4.NO_2 + H_2O$$

Durch nachträgliche Oxydation der Nitrosogruppe durch den Luftsauerstoff wird dieser Körper in pp'-Nitrodibenzyl übergeführt."

Es mag dahin gestellt sein, ob der Mechanismus dieser Reaktionen wirklich so restlos aufgeklärt ist. Ich habe beim Studium der Originalliteratur diesen Eindruck nicht gewonnen. Die Veranlassung zu dieser Zusammenstellung war für *F. Barrow* die Beobachtung, dass p-Nitrobenzalchlorid unter der Einwirkung von alkoholischem Alkali neben anderen Verbindungen hauptsächlich pp'-Dinitrotolantetrachlorid liefert.



Die Analogie zwischen p-Nitrotoluol und p-Nitrobenzalchlorid ist indes keineswegs so weitgehend, als man nach

[1]) Green. Journ. Chem. Soc. 85, 1424; mit Wahl, Ber. 30, 3097; 31, 1078, mit Marsden und Scholefield, Journ. Chem. Soc. 85, 1432; mit Davies und Horsfall, Journ. Chem. Soc. 91, 2076; vergleiche hierzu auch: G. Green und E. A. Bearder. Journ. Chem. Soc. 99, 1960 [1911].

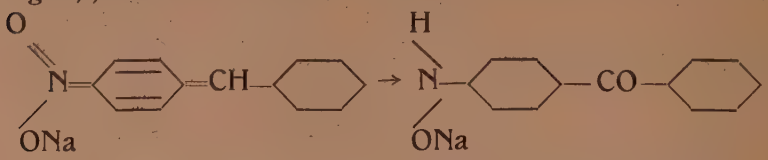
dem Reaktionsergebnis vermuten möchte, denn *Barrow* konnte nachweisen, dass bei seiner Reaktion der Luftsauerstoff nicht beteiligt ist. Das Gleiche gilt von meinem Falle. Auch wenn man die Einwirkung von Alkali auf p-Nitrodiphenylmethan in einer Wasserstoffatmosphäre vornimmt, werden die beiden Dinitrotetraphenyläthane gebildet. Dagegen scheint es sehr wohl möglich, dass der Luftsauerstoff bei der Bildung der anderen, noch bei der Reaktion entstehenden Körper, der Benzophenonderivate, beteiligt ist. Ich habe indes nur einen einzigen diesbezüglichen Versuch mit verhältnismässig kleinen Mengen ausgeführt. Um den Reaktionsmechanismus aufzuklären, wird es noch einer ziemlich eingehenden Untersuchung bedürfen. Was im folgenden darüber gesagt ist, möchte ich deshalb nur als einen Erklärungsversuch aufgefasst wissen.

Dass es sich bei der Reaktion nicht um eine gegenseitige Oxydation und Reduktion der Diphenylmethanmoleküle handelt, wie etwa beim Uebergang von Benzaldehyd in Benzylalkohol und Benzöesäure, macht ohne weiteres die Betrachtung der Reaktionsprodukte ersichtlich. Den gebildeten Oxydationsprodukten, Dinitrotetraphenyläthanen und Nitrobenzophenon steht allerdings ein Körper gegenüber, welcher weniger Sauerstoff als das Ausgangsmaterial enthält. Dieser ist aber nicht ein Reduktionsprodukt des p-Nitrodiphenylmethans sondern des p-Nitrobenzophenons. Die Entstehung von p-Amidobenzophenon setzt unbedingt eine intramolekulare Oydation voraus, wie sie, um nur ein Beispiel anzuführen, in dem Uebergang von o-Nitrotoluol in Anthranilsäure vorliegt[1])

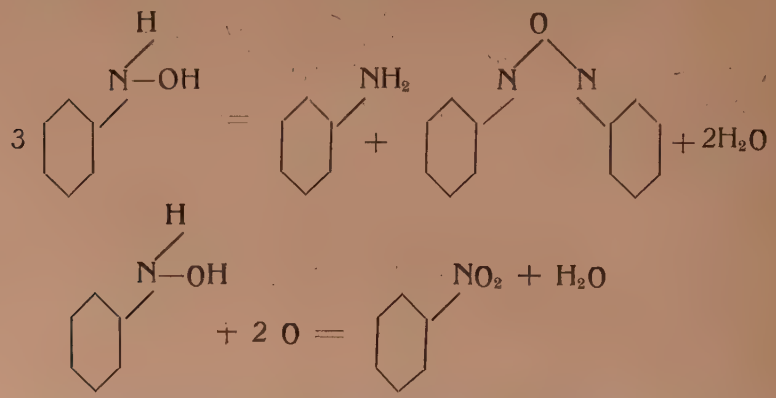
Wollte man nun annehmen, dass p-Nitrodiphenylmethan

[1]) Greiff. Ber. 13, 288 [1880].

unter der Einwirkung des Alkalis zunächst in ein chinoides Natriumsalz übergeht, wofür die am Anfang auftretende Rotfärbung spricht, und dieser sich dann in ein dem Phenylhydroxylamin entsprechendes Benzophenonderivat umlagert,[1])



so würde die Entstehung von Amidobenzophenon, Azoxybenzophenon[2]) und Nitrobenzophenon leicht ihre Erklärung finden. Denn von Phenyhydroxylamin ist nachgewiesen, dass es in alkalischer Lösung bei Ausschluss von Sauerstoff in Anilin und Azoxybenzol zerfällt, während es bei Gegenwart von Luft zu Nitrobenzol oxydiert wird.[3])



Ob die Bildung der Dinitrotetraphenyläthane und der Benzophenone in irgend einem Zusammenhang steht oder ob beide Reaktionen unabhängig von einander verlaufen, lässt sich auch unter der Voraussetzung, dass die eben entwickelte Hypothese richtig ist, vorerst nicht entscheiden.

---

[1]) J. Schmidt. Ber. 32, 2918 [1899].

[2]) Azoxybenzophenon könnte sich allerdings bei meiner Reaktion auch aus Nitrobenzophenon unter der reduzierenden Wirkung des alkoholischen Alkalis gebildet haben. Dies ist indes unwahrscheinlich; denn, wie der Versuch lehrt, tritt die Reaktion erst bei stärkerem Erwärmen ein.

[3]) Bamberger. Ber. 33, 271 [1900].

Experimenteller Teil.

Einwirkung von alkoholischem Natron auf p-Nitrodiphenylmethan.

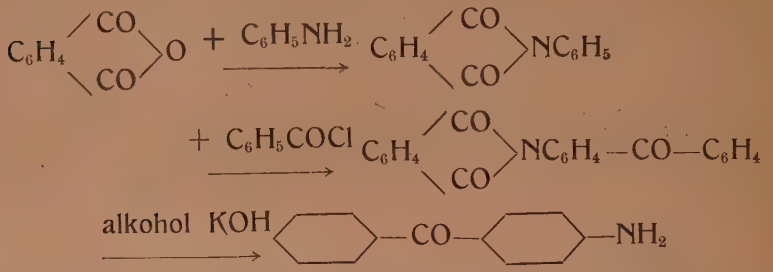
In einem mit Rührwerk und Thermometer versehenen Filtrierstutz werden in eine Lösung von 4,6 g ($^2/_{10}$ Mol) Natrium in 92 ccm Alkohol bei 28° 42,3 g p-Nitrodiphenylmethan rasch einturbiniert und mit 92 ccm Alkohol nachgespült. Die Temperatur steigt während der Reaktion nicht erheblich. Im Verlauf von $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde tritt in der tiefrot gefärbten Flüssigkeit eine so reichliche Krystallisation ein, dass der Rührer meistens stecken bleibt. Dieser Krystallbrei wird nach zweistündigem Stehen abgesaugt, mit Alkohol nachgewaschen und mit Hilfe einer Presse fest ausgepresst. Ausbeute 40 g (alkoholfeucht). In der Mutterlauge tritt über Nacht abermals eine Abscheidung ein. Die vereinigten Krystallisationen werden zunächst mit Aether übergossen. Das darin Unlösliche filtriert man nach mehreren Stunden an der Filterpresse.

Aufarbeitung der ätherischen Lösung.

Sie enthält alles p-Nitrobenzophenon, ferner den grössten Teil des p-Amidobenzophenons und etwas Azoxybenzophenon. Durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure wird ihr die Base entzogen, deren salzsaures Salz sich aber wegen seiner Schwerlöslichkeit in Wasser unter Umständen zum Teil krystallisiert abscheidet, vermengt mit Azoxybenzophenon. Die Trennung der beiden Substanzen

erfolgt durch Auskochen mit salzsäurehaltigem Wasser. Aus der von dem unlöslichen Azoxybenzophenon abfiltrierten Lösung fällt Ammoniak die rohe Base aus. Zur Reinigung wird sie am besten in das schwer lösliche, schwefelsaure Salz übergeführt, das in farblosen Blättchen krystallisiert und bei der Zerlegung mit Ammoniak ein Produkt ergibt, das, aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert, farblose Nadeln vom Sm. 124° darstellt. Ausbeute 10 g (Rohausbeute).

Eine Mischprobe mit einem nach den Angaben *Döbners* auf dem, durch folgende Formeln



angedeuteten Wege dargestellten Präparat ergab keine Depression des Schmelzpunktes.

In der ätherischen Lösung verbleibt das p-Nitrobenzophenon, vermengt mit etwa vorhandenen, unveränderten p-Nitrodiphenylmethan und kleinen Mengen des Isodinitrotetraphenyläthans.[1]) Deswegen erstarrt der nach dem Abdunsten des Aethers verbleibende Rückstand häufig nur teilweise. Auf mechanischem Wege (durch Abpressen auf Thon oder Absaugen) werden die ausgeschiedenen Krystalle von dem flüssigen p-Nitrodiphenylmethan getrennt und dann aus wenig, heissem Alkohol umkrystallisiert, wobei das schwer lösliche Tetraphenyläthanderivat ungelöst zurückbleibt. Ausbeute 4,5 g.

Der Schmelzpunkt der mehrmals umkrystallisierten Substanz lag bei 138°. Bei eben derselben Temperatur

[1]) Ich bezeichne das bei 256° schmelzende pp'-Dinitrotetraphenyläthan, solange noch keine Spaltungsversuche ausgeführt sind, als die Iso-verbindung.

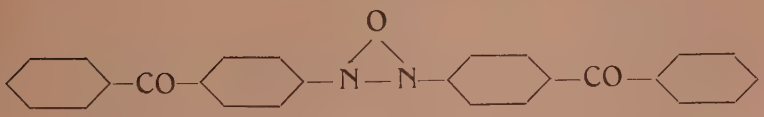
schmolz ein Gemenge der Substanz mit einem Präparat, das durch Oxydation von p-Nitrodiphenylmethan mit Chromsäure erhalten war.

Aufarbeitung des in Aether unlöslichen Anteils.

Behandelt man diesen mit Wasser, so gehen geringe Mengen Substanz mit orangeroter Farbe in Lösung. Der wasserlösliche Körper (Natriumsalz eines Hydroxylaminderivates?) konnte aber nicht gefasst werden, weil er sich in Lösung rasch veränderte. Es ist deshalb empfehlenswerter, das Körpergemenge statt mit Wasser mit Essigsäure zu verreiben, wobei Entfärbung eintritt. Dann wird die Substanz abgesaugt, getrocknet und abermals mit Aether stehen gelassen. In der orangegelb gefärbten ätherischen Lösung befinden sich kleine Mengen von Isodinitrotetraphenyläthan, Azoxybenzophenon und eine amorphe gelbe Substanz, deren Natur wegen der geringen Menge nicht aufgeklärt werden konnte. Sie wird aus der ätherischen Lösung beim Schütteln mit verdünnter Salzsäure als rotes Harz abgeschieden.

Der Rückstand des Aetherauszuges wird nach dem Abpressen auf Thon wieder mit dem in Aether ungelöst gebliebenen Anteil vereinigt. Nun kocht man diesen mit circa 300 ccm Benzol aus, wobei das schwer lösliche Dinitrotetraphenyläthan zurückbleibt. Ausbeute 5 g. Aus dem Benzol krystallisiert beim Erkalten Azoxybenzophenon (Ausbeute 8 g), während sich aus dem Filtrat nach dem Einengen auf Versetzen mit Ligroin Isodinitrotetraphenyläthan abscheidet. Ausbeute 5 g.

p-Azoxybenzophenon.



Der Körper krystallisiert aus Benzol in grossen, gelben flimmernden Blättchen, die bei 200° schmelzen. Er

ist in Alkohol und Ligroin auch in der Wärme sehr schwer löslich, mässig dagegen in Benzol und Eisessig. Der gereinigte Körper wird auch von Aether sehr wenig aufgenommen, reichlich dagegen von Chloroform. In kalter, konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit gelber Farbe auf, die beim Erhitzen der Lösung in tiefrot umschlägt. (Umlagerung in eine Oxyazoverbindung?)

Analyse:

0,1463 g Substanz gaben 0,4130 g CO_2 und 0,0570 H_2O
0,1520 g Subst. gaben 9,30 ccm Stickstoff bei 731 mm 21°

Gefunden:	76,99 % C	4,37 % H	6,80 % N
Berechnet:	76,82 % C	4,46 % H	6,89 % N

für einen Körper $C_{26}H_{18}N_2O_3$

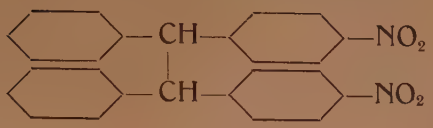
Darstellung aus p-Nitrobenzophenon.

4 g p-Nitrobenzophenon werden in Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 0,4 g Natrium in 10 ccm Alkohol zehn Minuten zum Sieden erhitzt. Die Farbe geht hierbei über grün in dunkelrot über und schliesslich scheiden sich bronzefarbene Blättchen von Azoxybenzophenon aus, die aus Benzol umkrystallisiert werden. Die so dargestellte Substanz ist mit einer auch durch mehrmaliges Umkrystallisieren nicht zu entfernenden Rötfärbung behaftet. Ausbeute 3,4 g.

Reduktion des Azoxybenzophenons.

4 g Substanz werden mit einer Lösung von 14 g Zinnchlorür in 20 ccm Alkohol und 8 g conc. Salzsäure solange gekocht, bis alles in Lösung gegangen ist. Es wird dann der Alkohol auf dem Wasserbad verjagt und zum Rückstand Wasser gegeben. Aus dieser salzsauren Lösung fällt die Base auf Zusatz von Natronlauge aus. Sie erwies sich identisch mit Amidobenzophenon und wurde nach dem Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 124° erhalten. (Ausbeute 3 g).

pp'-Dinitrotetraphenyläthan.



Die Verbindung ist auch in der Wärme sehr wenig löslich in allen üblichen organischen Lösungsmitteln, am meisten noch in Xylol, aus dem sie in farblosen bei 272° schmelzenden Schuppen krystallisiert. Leicht löslich erwies sie sich in siedendem Nitrobenzol, aus dem sie sich beim Erkalten in grossen Blättern wieder abscheidet. Ob diese vielleicht eine Verbindung mit Nitrobenzol darstellen, wurde nicht untersucht.

Analyse:

0,1344 g Substanz gaben 0,3638 g CO_2 und 0,0599 g H_2O
0,1444 g Subst. gaben 8,8 ccm Stickstoff bei 730 mm 22°
Gefunden: 73,82 % C 4,99 % H 6,75 % N
Berechnet für $C_{26}H_{20}N_2O_4$: 73,56 % C 4,75 % H 6,61 % N

Iso-pp'-dinitrotetraphenyläthan.

Die Substanz ist in gereinigtem Zustand kaum löslich in Aether, Alkohol und Ligroin, schwer löslich in Eisessig, mässig in siedendem Benzol. Ligroin fällt aus dieser Lösung, wie schon erwähnt, zu Rosetten vereinigte, feine kaum gelblich gefärbte Nädelchen, die bei 256° schmelzen. Aus Nitrobenzol, das in der Hitze reichlich löst, krystallisiert die Substanz in Pyramiden, von denen nicht ausgeschlossen ist, dass sie eine Nitrobenzolverbindung darstellen.

Analyse:

0,1089 g Substanz gaben 0,2938 g CO_2 und 0,0471 g H_2O
0,1116 g Substanz gaben 6,50 ccm N bei 725 mm und 14°
Gefunden: 73,58 % C 4,84 % H 6,59 % H
Berechnet für $C_{26}H_{20}N_2O_4$: 73,56 % C 4,75 % H 6,61 % H

Reduktion des pp'-Dinitrotetraphenyläthans.

4,2 g der Substanz werden in 25 ccm alkoholischer Salzsäure suspendiert und mit einer Lösung von 14 g Zinnchlorür in 15 ccm Alkohol bis zur vollständigen Lösung zum Sieden erhitzt. Beim Verdünnen mit wenig Wasser krystallysieren die farblosen schwer löslichen Nadeln des salzsauren Salzes aus, das durch Ammoniak in die freie Base übergeführt wird. Durch Umkrystallisieren aus Toluol wird sie in farblosen Nadeln vom Sm. 228° erhalten. Ausbeute 3,7 g (Rohausbeute).

Siedendes Benzol und Toluol löst die Base ziemlich leicht, weniger Alkohol. Schwer löslich ist sie in Ligroin und Aether. Von den Salzen ist das Chlorid in Wasser schwer löslich, leichter das Sulfat.

Analyse:

0,1775 g Substanz gaben 0,5560 g CO_2 und 0,1062 g H_2O
0,1566 g Substanz gaben 10,6 ccm N bei 724 mm 21°
Gefunden: 85,43 % C 6,69 % H 7,45 % N
Berechnet für $C_{26}H_{24}N_2$: 85,66 % C 6,64 % H 7,69 % N

Für die *Entamidierung* wird zunächst das *Diazoniumsalz* auf folgende Weise dargestellt:

1,8 g pp'-Diaminotetraphenyläthan löst man heiss in 35 ccm absoluten Alkohol und gibt zu der auf 25° erkalteten Lösung 1,2 g Amylnitrit. Nach zweistündigem Stehen werden sich reichlich Krystalle abgeschieden haben, die abgesaugt und mit Alkohol und Aether ausgewaschen werden. Die Diazoniumverbindung stellt ein meist schwach gefärbtes ziemlich beständiges Salz dar. Ausbeute 2 g. Aus der Mutterlauge wird auf Zusatz von trockenem Aether noch eine kleine Menge ausgefällt. Das Salz löst sich nur langsam in kaltem Wasser, kuppelt aber sofort mit alkalischer β-Naphtollösung unter Bildung eines roten unlöslichen Farbstoffes.

Entamidierung.

1 g Tetraphenyläthandiazoniumsulfat werden mit 5 ccm Alkohol und einer Spur Naturkupfer C erwärmt, worauf

unter Stickstoffentwicklung und Auftreten von Aldehydgeruch Lösung erfolgt. Beim Erkalten scheiden sich langsam feine Nädelchen ab (0,07 g) während das nicht weiter untersuchte Hauptprodukt (wohl der Phenoläter) in Alkohol gelöst bleibt. Die Substanz krystallisiert aus Benzol in an der Luft verwitternden Krystallen, aus Alkohol in langen Nadeln. Ihr Schmelzpunkt lag bei 211°. Ein zum Vergleich nach Zagumenny durch Reduktion von Benzhydrol dargestelltes Tetraphenyläthanpräparat wies denselben Schmelzpunkt auf, der durch eine Beimengung meines aus dem Diazoniumsalz erhaltenen Produkts keine Depression erlitt.

Reduktion des Iso-pp'-Dinitrotetraphenyläthans.

4,2 g der Substanz werden in 25 ccm alkoholischer Salzsäure suspendiert und mit einer Lösung von 14 g Zinnchlorür in 15 ccm Alkohol zum Sieden erhitzt, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Aus der mit Wasser verdünnten Lösung wird die rohe Base mit Natronlauge gefällt und zur Reinigung in das schwer lösliche Sulfat übergeführt. Die durch Ammoniak aus diesem erhaltene freie Base krystallisiert aus Benzol auf Zusatz von Ligroin in farblosen, kleinen Prismen vom Schmelzpunkt 215°. Rohausbeute 3 g. Nur schwer wird sie von Alkohol und Aether gelöst, leichter von heissem Benzol.

Analyse:

0,1369 g Substanz gaben 0,4289 g CO_2 und 0,0827 g H_2O
0,0944 g Subst. gaben 6,2 ccm Stickstoff bei 737 mm 17°
Gefunden: 85,44 % C 6,76 % H 7,48 % N
Berechnet für $C_{26}H_{24}N_2$: 85,66 % C 6,64 % H 7,69 % N

Das *Diazoniumsulfat* dieser Base kann infolge seiner Leichtlöslichkeit in Alkohol nur durch vorsichtiges Ausfällen mit trockenem Aether als ein schwach gefärbtes Salz erhalten werden. Im übrigen verläuft die Diazotierung und Entamidierung ebenso wie bei seinen Isomeren. Es wird dabei ein mit dem symmetrischen Tetraphenyläthan indentisches Produkt erhalten.

Inhaltsangabe.

	Seite
Ueber die Einwirkung von Natriumäthylat auf m-Nitrobenzalchlorid	1—21
Theoretischer Teil	1—13
Experimenteller Teil	14—21
3-Nitro-4-oxäthylbenzyläthyläther	15
3-Nitro-6-oxäthylbenzyläthyläther	16
3-Nitro-4-oxäthylbenzylbromid	16
3-Nitro-6-oxäthylbenzylbromid	17
3-Nitro-4-oxäthylbenzylacetat und 3-Nitro-6-oxäthylbenzylacetat	18
3-Nitro-4-oxäthyl- und 3-Nitro-6-oxäthylbenzylalkohol	19
3-Nitro-4-oxäthylbenzolcarbonsäure und 3-Nitro-6-oxäthylcarbonsäure	20
Einwirkung von methylalkoholischem Kali auf m-Nitrobenzalchlorid	21
Ueber die Einwirkung von Natriumäthylat auf p-Nitrodiphenylmethan	22—37
I. Theoretischer Teil	22—30
II. Experimenteller Teil	31—37
Einwirkung von alkoholischem Natron auf p-Nitrodiphenylmethan	31—33
p-Azoxybenzophenon	33
pp'-Dinitrotetraphenyläthan	35
Iso-pp'-Dinitrotetraphenyläthan	35
Reduktion des pp'-Dinitrotetraphenyläthans	36
Entamidierung des „	36
Reduktion des Iso-pp'-Dinitrotetraphenyläthans und Entamidierung desselben	37

Berichtigung.

S. 2, 9. Zeile v. o. lies statt den „die".